



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103871866 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201310697905. 4

(22) 申请日 2013. 12. 18

(30) 优先权数据

2012-275271 2012. 12. 18 JP

2013-215719 2013. 10. 16 JP

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山本和弥 伊藤勇一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 张会华

(51) Int. Cl.

H01L 21/31(2006. 01)

G23C 16/455(2006. 01)

H01L 21/205(2006. 01)

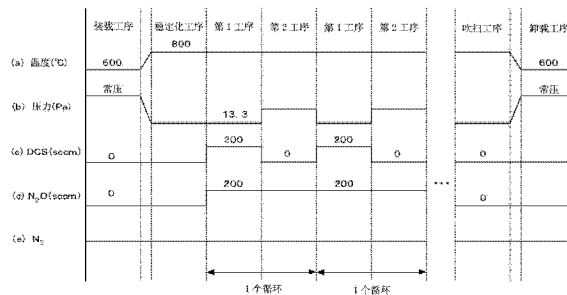
权利要求书2页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

薄膜形成方法及薄膜形成装置

(57) 摘要

本发明提供薄膜形成方法及薄膜形成装置。该薄膜形成方法用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,包括:第1工序,将第1原料气体和第2原料气体供给到上述反应室内;以及第2工序,停止供给上述第1原料气体,将上述第2原料气体供给到上述反应室内,使上述反应室内的压力高于上述第1工序时的压力;将上述第1工序和上述第2工序交替地重复多次。



1. 一种薄膜形成方法,其用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,其中,该薄膜形成方法包括:
  - 第 1 工序,将第 1 原料气体和第 2 原料气体供给到上述反应室内;以及
  - 第 2 工序,停止供给上述第 1 原料气体,将上述第 2 原料气体供给到上述反应室内,使上述反应室内的压力高于上述第 1 工序时的压力;  
将上述第 1 工序和上述第 2 工序交替地重复多次。
2. 根据权利要求 1 所述的薄膜形成方法,其中,该薄膜形成方法还包括改性工序,在上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体,  
将上述第 1 工序、上述第 2 工序以及上述改性工序重复多次。
3. 根据权利要求 2 所述的薄膜形成方法,其中,在上述改性工序中,改性用气体使用氧和氢。
4. 根据权利要求 1 所述的薄膜形成方法,其中,在上述被处理体上形成有槽或孔,  
在上述槽或上述孔上形成薄膜。
5. 根据权利要求 1 所述的薄膜形成方法,其中,上述第 1 原料气体是二氯硅烷,  
上述第 2 原料气体是一氧化二氮。
6. 根据权利要求 1 所述的薄膜形成方法,其中,该薄膜形成方法还包括改性工序,在上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体,  
将上述第 1 工序和上述第 2 工序交替地重复多次,在上述被处理体上形成了目标厚度的薄膜之后执行上述改性工序。
7. 一种薄膜形成方法,其用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,其中,该薄膜形成方法包括:
  - 第 1 工序,将成膜用气体供给到上述反应室内,在收容于上述反应室内的上述被处理体上形成薄膜;以及
  - 改性工序,将改性用气体供给到上述反应室内,将形成在上述被处理体上的薄膜改性;  
将上述第 1 工序和上述改性工序交替地重复多次,或者将上述第 1 工序重复多次,在上述被处理体上形成了目标厚度的薄膜之后执行上述改性工序。
8. 一种薄膜形成装置,其用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,其中,该薄膜形成装置包括:
  - 第 1 原料气体供给部件,其用于向上述反应室内供给第 1 原料气体;
  - 第 2 原料气体供给部件,其用于向上述反应室内供给第 2 原料气体;
  - 压力控制部件,其用于控制上述反应室内的压力;以及
  - 控制部件,其用于控制装置的各部分;  
上述控制部件使第 1 工序和第 2 工序交替地重复多次,在上述被处理体上形成薄膜;  
在上述第 1 工序中,上述控制部件控制上述第 1 原料气体供给部件和上述第 2 原料气

体供给部件,将上述第 1 原料气体和上述第 2 原料气体供给到上述反应室内;

在上述第 2 工序中,上述控制部件控制上述第 1 原料气体供给部件而停止供给上述第 1 原料气体,上述控制部件控制上述第 2 原料气体供给部件而将上述第 2 原料气体供给到上述反应室内,上述控制部件控制上述压力控制部件而使上述反应室内的压力高于上述第 1 工序时的压力。

9. 根据权利要求 8 所述的薄膜形成装置,其中,

该薄膜形成装置还包括改性用气体供给部件,该改性用气体供给部件用于向上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体,

上述控制部件将上述第 1 工序、上述第 2 工序以及改性工序重复多次,在上述被处理体上形成薄膜;

在上述改性工序中,上述控制部件控制上述改性用气体供给部件而将上述改性用气体供给到上述反应室内,将形成在上述被处理体上的薄膜改性。

10. 根据权利要求 8 所述的薄膜形成装置,其中,

该薄膜形成装置还包括改性用气体供给部件,该改性用气体供给部件用于向上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体,

上述控制部件在将上述第 1 工序和上述第 2 工序交替地重复多次,在上述被处理体上形成了目标厚度的薄膜之后执行改性工序,在上述被处理体上形成薄膜;在上述改性工序中,上述控制部件控制上述改性用气体供给部件而将上述改性用气体供给到上述反应室内,将形成在上述被处理体上的薄膜改性。

11. 一种薄膜形成装置,其用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,其中,

该薄膜形成装置包括:

成膜用气体供给部件,其用于向上述反应室内供给成膜用气体;

改性用气体供给部件,其用于向上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体;以及

控制部件,其用于控制装置的各部分;

上述控制部件将第 1 工序和改性工序交替地重复多次,从而在上述被处理体上形成薄膜,或者将上述第 1 工序重复多次,在上述被处理体上形成了目标厚度的薄膜之后执行上述改性工序,从而在上述被处理体上形成薄膜;

在上述第 1 工序中,上述控制部件控制上述成膜用气体供给部件,将上述成膜用气体供给到上述反应室内,在收容于上述反应室内的上述被处理体上形成薄膜;

在上述改性工序中,上述控制部件控制上述改性用气体供给部件,向上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体。

## 薄膜形成方法及薄膜形成装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及薄膜形成方法及薄膜形成装置。

### 背景技术

[0002] 以往,氧化硅膜等的成膜使用 LP - CVD (减压 CVD ;Chemical Vapor Deposition ;化学气相沉积)。在利用 LP - CVD 进行成膜时,在对压力进行了控制的反应室内使流量被调整为恒定的气体流动规定的时间,进行成膜至目标膜厚为止。

[0003] 近年来,随着半导体装置的构造的变更、装置的精细化,在以往的 LP - CVD 成膜条件下覆盖性能较低,存在无法直接应用以往的工序这样的问题。该问题特别是在对宽深比较高的 STI (Shallow Trench Isolation) 形状、孔形状的图案进行成膜时会成为问题。此外,对于 LP - CVD 成膜,存在欲进一步降低成膜中的杂质浓度这样的要求。这样,寻求一种形成具有良好的特性的薄膜的方法。

### 发明内容

[0004] 本申请提供能够形成具有良好的特性的薄膜的薄膜形成方法及薄膜形成装置。

[0005] 此外,本申请提供能够形成具有良好的覆盖性能的薄膜的薄膜形成方法及薄膜形成装置。

[0006] 并且,本申请提供能够形成能够进一步降低杂质浓度的薄膜的薄膜形成方法及薄膜形成装置。

[0007] 本申请的第 1 技术方案的薄膜形成方法用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,其特征在于,包括:第 1 工序,将第 1 原料气体和第 2 原料气体供给到上述反应室内;以及第 2 工序,停止供给上述第 1 原料气体,将上述第 2 原料气体供给到上述反应室内,使上述反应室内的压力高于上述第 1 工序时的压力;将上述第 1 工序和上述第 2 工序交替地重复多次。

[0008] 本申请的第 2 技术方案的薄膜形成方法用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,其特征在于,包括:第 1 工序,将成膜用气体供给到上述反应室内,在收容于上述反应室内的上述被处理体上形成薄膜;以及改性工序,将改性用气体供给到上述反应室内,将形成在上述被处理体上的薄膜改性;将上述第 1 工序和上述改性工序交替地重复多次,或者将上述第 1 工序重复多次,在上述被处理体上形成了目标厚度的薄膜之后执行上述改性工序。

[0009] 本申请的第 3 技术方案的薄膜形成装置用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜,其特征在于,包括:第 1 原料气体供给部件,其用于向上述反应室内供给第 1 原料气体;第 2 原料气体供给部件,其用于向上述反应室内供给第 2 原料气体;压力控制部件,其用于控制上述反应室内的压力;以及控制部件,其用于控制装置的各部分;上述控制部件将第 1 工序和第 2 工序交替地重复多次,在上述被处理体上形成薄膜;在上述第 1 工序中,上述控制部件控制上述第 1 原料气体供给部件和上述第 2 原料气体供给部件,将上述第 1

原料气体和上述第 2 原料气体供给到上述反应室内；在上述第 2 工序中，上述控制部件控制上述第 1 原料气体供给部件而停止供给上述第 1 原料气体，上述控制部件控制上述第 2 原料气体供给部件而将上述第 2 原料气体供给到上述反应室内，上述控制部件控制上述压力控制部件而使上述反应室内的压力高于上述第 1 工序时的压力。

[0010] 本申请的第 4 技术方案的薄膜形成装置用于在收容于反应室内的被处理体上形成薄膜，其特征在于，包括：成膜用气体供给部件，其用于向上述反应室内供给成膜用气体；改性用气体供给部件，其用于向上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体；以及控制部件，其用于控制装置的各部分；上述控制部件将第 1 工序和改性工序交替地重复多次，从而在上述被处理体上形成薄膜，或者将上述第 1 工序重复多次，在上述被处理体上形成了目标厚度的薄膜之后执行上述改性工序，从而在上述被处理体上形成薄膜；在上述第 1 工序中，上述控制部件控制上述成膜用气体供给部件，将上述成膜用气体供给到上述反应室内，在收容于上述反应室内的上述被处理体上形成薄膜；在上述改性工序中，上述控制部件控制上述改性用气体供给部件，向上述反应室内供给用于将形成在上述被处理体上的薄膜改性的改性用气体。

#### 附图说明

[0011] 附图作为本说明书的一部分编入，用于表示本申请的实施方式，用于对上述一般的说明及后述的实施方式的详细内容和本申请的概念进行说明。

[0012] 图 1 是表示本发明的实施方式的热处理装置的图。

[0013] 图 2 是表示图 1 中的控制部的结构的图。

[0014] 图 3 是表示说明本实施方式的薄膜形成方法的制程程序的图。

[0015] 图 4 是表示说明薄膜形成方法的制程程序的另一例的图。

[0016] 图 5 是表示说明薄膜形成方法的制程程序的另一例的图。

[0017] 图 6 是表示说明薄膜形成方法的制程程序的另一例的图。

[0018] 图 7 是表示说明薄膜形成方法的制程程序的另一例的图。

[0019] 图 8 是表示说明薄膜形成方法的制程程序的另一例的图。

[0020] 图 9 是表示说明薄膜形成方法的制程程序的另一例的图。

#### 具体实施方式

[0021] 下面，参照附图详细说明本申请的各种实施方式。在下述详细的说明中，为了能够充分地理解本申请，提供了大量具体的详细内容。但是，即使不这样详细地说明，本领域技术人员应该也能够理解本申请。在其他的例子中，为了避免难以理解各种实施方式，对于公知的方法、过程、系统、构成要素未做详细的说明。

[0022] 下面，对本发明的薄膜形成方法及薄膜形成装置进行说明。下面，以形成 HTO(High Temperature Oxide: 高温氧化物)膜的情况为例说明本发明。此外，在本实施方式中，以使用图 1 所示的批量式的立式的热处理装置作为薄膜形成装置的情况为例进行说明。

[0023] 如图 1 所示，热处理装置 1 包括长度方向朝向铅垂方向的大致圆筒状的反应管 2 (反应室)。反应管 2 具有由内管 3 和以覆盖内管 3 且与内管 3 之间具有恒定间隔的方式形成的有顶的外管 4 构成的双重管构造。内管 3 和外管 4 由耐热及耐腐蚀性优异的材料、例

如石英形成。

[0024] 在外管 4 的下方配置有形成筒状的由不锈钢(SUS)构成的歧管 5。歧管 5 与外管 4 的下端气密地连接。此外,内管 3 由支承环 6 支承,该支承环 6 自歧管 5 的内壁突出并且与歧管 5 形成为一体。

[0025] 在歧管 5 的下方配置有盖体 7,盖体 7 利用舟皿升降机 8 以能够上下运动的方式构成。于是,在利用舟皿升降机 8 使盖体 7 上升时,歧管 5 的下方侧(炉口部分)封闭,在利用舟皿升降机 8 使盖体 7 下降时,歧管 5 的下方侧(炉口部分)开口。

[0026] 在盖体 7 上载置有例如由石英构成的晶圆舟皿 9。晶圆舟皿 9 以能够在铅垂方向上隔开规定的间隔地收容多张被处理体、例如半导体晶圆 10 的方式构成。

[0027] 在反应管 2 的周围以包围反应管 2 的方式设有绝热体 11。在绝热体 11 的内壁面设有例如由电阻发热体构成的升温用加热器 12。利用该升温用加热器 12 能够将反应管 2 的内部加热到规定的温度,其结果,能够将半导体晶圆 10 加热到规定的温度。

[0028] 在歧管 5 的侧面贯穿(连接)有多个处理气体导入管 13。另外,在图 1 中仅描画了 1 个处理气体导入管 13。处理气体导入管 13 以探入内管 3 内的方式配设。例如,如图 1 所示,处理气体导入管 13 贯穿于歧管 5 的侧面的比支承环 6 靠下方(内管 3 的下方)的位置。

[0029] 处理气体导入管 13 通过未图示的质量流量控制器等连接于未图示的处理气体供给源。因此,能够从处理气体供给源经由处理气体导入管 13 向反应管 2 内供给目标量的处理气体。在本实施方式中,由于形成 HTO 膜,因此,从处理气体导入管 13 供给来的成膜用气体(原料气体)例如是作为硅源的二氯硅烷(DCS)、作为氧化剂的一氧化二氮( $N_2O$ )。

[0030] 在歧管 5 的侧面设有用于排出反应管 2 内的气体的排气口 14。排气口 14 设于支承环 6 的上方,连通于反应管 2 内的形成在内管 3 和外管 4 之间的空间。于是,能够将在内管 3 中产生的废气等经由内管 3 和外管 4 之间的空间排出到排气口 14。

[0031] 在歧管 5 的侧面的排气口 14 的下方贯穿有吹扫气体供给管 15。在吹扫气体供给管 15 上连接有未图示的吹扫气体供给源,能够从吹扫气体供给源经由吹扫气体供给管 15 向反应管 2 内供给目标量的吹扫气体、例如氮气。

[0032] 在排气口 14 上气密地连接有排气管 16。在排气管 16 上从其上游侧起依次设有阀 17 和真空泵 18。阀 17 用于调整排气管 16 的开度而将反应管 2 内的压力控制为规定的压力。例如通过调整阀 17 的节流孔或传导率,减小节流孔或者减小传导率,使反应管 2 内的压力上升。此外,也可以将阀 17 完全关闭。并且,也可以使处理气体的流量增加,提升反应管 2 内的压力。真空泵 18 用于经由排气管 16 排出反应管 2 内的气体,并且调整反应管 2 内的压力。

[0033] 另外,在排气管 16 上设有未图示的捕集器(日文:トラップ)、排气洗涤器(日文:スクラバー)等,构成为将从反应管 2 排出来的废气进行无害化之后排出到热处理装置 1 之外。

[0034] 此外,热处理装置 1 包括用于控制装置各部分的控制部 100。图 2 表示控制部 100 的结构。如图 2 所示,在控制部 100 上连接有操作面板 121、温度传感器(组) 122、压力计(组) 123、加热器控制器 124、质量流量控制器(MFC:Mass Flow Controller)控制部 125、阀控制部 126 等。

[0035] 操作面板 121 包括显示画面和操作按钮,将操作者的操作指示传送到控制部 100,

而且,将来自控制部 100 的各种信息显示在显示画面中。

[0036] 温度传感器(组)122 测量反应管 2 内、处理气体导入管 13 内、排气管 16 内等各部分的温度,将该测量值通知给控制部 100。

[0037] 压力计(组)123 测量反应管 2 内、处理气体导入管 13 内、排气管 16 内等各部分的压力,将该测量值通知给控制部 100。

[0038] 加热器控制器 124 用于对升温用加热器 12 进行单独控制,其响应来自控制部 100 的指示,向这些升温用加热器 12 通电而将它们加热,而且,分开测量它们的消耗电力并将测量结果通知给控制部 100。

[0039] MFC 控制部 125 控制设于处理气体导入管 13 和吹扫气体供给管 15 的未图示的 MFC,使在这些管中流动的气体的流量为控制部 100 指示的量,并且测量实际上流过来的气体的流量并将测量结果通知给控制部 100。

[0040] 阀控制部 126 用于将配置于各管的阀的开度控制为控制部 100 指示的值。

[0041] 控制部 100 由制程程序存储部 111、ROM (Read Only Memory) 112、RAM (Random Access Memory) 113、I / O 端口(Input/Output Port) 114、CPU (Central Processing Unit) 115、将这些部件互相连接起来的总线 116 构成。

[0042] 在制程程序存储部 111 中存储有安装用制程程序和多个工艺用制程程序。在制造热处理装置 1 的最初,仅存储有安装用制程程序。在生成与各热处理装置相应的热模型(日文:熱モデル)等时执行安装用制程程序。工艺用制程程序是针对用户实际上进行的每个热处理(工艺)准备的制程程序,例如规定从向反应管 2 装载半导体晶圆 10 到卸载处理完毕的半导体晶圆 10 为止的各部分的温度变化、反应管 2 内的压力变化、供给处理气体的开始及停止的时间和供给量等。

[0043] ROM112 是由EEPROM(Electrically Erasable Programmable Read Only Memory,电可擦除可编程只读存储器)、闪存器、硬盘等构成,用于存储 CPU115 的动作程序等的存储介质。

[0044] RAM113 作为 CPU115 的工作区等发挥功能。

[0045] I / O 端口 114 连接于操作面板 121、温度传感器(组) 122、压力计(组) 123、加热器控制器 124、MFC 控制部 125、阀控制部 126 等,用于控制数据、信号的输入和输出。

[0046] CPU115 构成控制部 100 的中枢,执行被存储在 ROM112 中的控制程序,遵照来自操作面板 121 的指示并按照存储在制程程序存储部 111 中的制程程序(工艺用制程程序)控制热处理装置 1 的动作。即,CPU115 进行控制,从而使温度传感器(组) 122、压力计(组) 123、MFC 控制部 125 等测量反应管 2 内、处理气体导入管 13 内、以及排气管 16 内的各部分的温度、压力、流量等,基于该测量数据向加热器控制器 124、MFC 控制部 125、阀控制部 126 等输出控制信号等,使上述各部分遵从工艺用制程程序。

[0047] 总线 116 在各部分之间传递信息。

[0048] 接着,对采用像以上那样构成的热处理装置 1 进行的膜的形成方法进行说明。在以下的说明中,利用控制部 100 (CPU115) 控制构成热处理装置 1 的各部分的动作。此外,通过像上述那样控制部 100 (CPU115) 控制加热器控制器 124 (升温用加热器 12)、MFC 控制部 125、阀控制部 126 等,将各处理过程中的反应管 2 内的温度、压力、气体的流量等设定为例如遵从图 3 所示的制程程序的条件。另外,在本实施方式中,如图 3 所示,列举使用 DCS

(二氯硅烷)作为硅源、使用  $N_2O$  (一氧化二氮)作为氧化剂来形成氧化硅膜(HTO膜)的方法的例子进行说明。

[0049] 首先,如图3的(a)所示,将反应管2(内管3)内设定为规定的温度、例如  $600^{\circ}C$ 。此外,如图3的(e)所示,从吹扫气体供给管15向内管3(反应管2)内供给规定量的氮。接着,将收容有半导体晶圆10的晶圆舟皿9载置在盖体7上。然后,利用舟皿升降机8使盖体7上升,将半导体晶圆10(晶圆舟皿9)装载到反应管2内(装载工序)。另外,在半导体晶圆10的表面形成有所谓的STI构造的槽和/或孔。

[0050] 接着,如图3的(e)所示从吹扫气体供给管15向内管3内供给规定量的氮,并且如图3的(a)所示将反应管2内设定为规定的温度。并且,排出反应管2内的气体,如图3的(b)所示将反应管2内减压到规定的压力。在此,反应管2内的温度为例如  $800^{\circ}C$ ,压力为例如  $0.1Torr$  ( $13.3Pa$ )。而且,使反应管2内稳定在该温度和压力(稳定化工序)。

[0051] 在使反应管2内稳定在规定的压力和温度之后,如图3的(c)所示,从处理气体导入管13向反应管2内导入规定量的作为第1成膜用气体(原料气体)的DCS。在此,在本实施方式中,如图3的(c)所示,以  $200sccm$  的流量供给DCS。在供给第1成膜用气体的同时,如图3的(d)所示,从处理气体导入管13向反应管2内供给作为第2成膜用气体(原料气体)的  $N_2O$ 。如图3的(d)所示,以  $200sccm$  的流量供给  $N_2O$ 。此时,如图3的(b)所示,将反应管2内的压力维持在  $0.1Torr$  ( $13.3Pa$ ) (第1工序)。该第1工序维持规定的时间、例如1分钟左右。

[0052] 在此,在第1工序中供给成膜用气体的过程中,优选的是,并不是突然地向反应管2内流入设定值( $200sccm$ )的流量的成膜用气体,而是逐渐增加成膜用气体的流量,从而将设定值的流量的成膜用气体供给到反应管2内。

[0053] 接着,如图3的(c)所示停止供给作为第1成膜用气体的DCS,并且如图3的(b)所示使反应管2内的压力上升得高于第1工序中的压力。例如反应管2内的压力为  $0.1Torr \sim 10Torr$  ( $13.3Pa \sim 1330Pa$ )。另外,如图3的(d)所示,作为第2成膜用气体的  $N_2O$  的供给不停止,维持  $200sccm$  的流量(第2工序)。此外,该第2工序维持规定的时间、例如1分钟左右。

[0054] 接着,如图3的(b)及图3的(c)所示,再次执行作为第1成膜用气体供给DCS、将反应管2内的压力减压的第1工序。此外,图3(d)所示,也维持供给作为第2成膜用气体的  $N_2O$ 。在该工序中,第1成膜用气体的供给流量、第2成膜用气体的供给流量、反应管2内的压力、维持工序的时间与前一个循环中的第1工序是同样的。

[0055] 接着,再次执行停止供给作为第1成膜用气体的DCS并且如图3的(b)所示使反应管2内的压力上升的第2工序。此外,如图3的(d)所示,  $N_2O$  的供给不停止,维持  $200sccm$  的流量。在该工序中,第2成膜用气体的供给流量、反应管2内的压力、维持工序的时间与前一个循环中的第2工序也是同样的。

[0056] 通过这样将第1工序和第2工序设为一个循环并将该循环重复多次,在半导体晶圆10上形成规定厚度的HTO膜。另外,重复循环的次数例如为75次 $\sim$ 225次左右。根据所需的膜厚等来决定该次数。

[0057] 在本实施方式中,反复地供给和停止供给作为第1成膜用气体的DCS,并且作为第2成膜用气体的  $N_2O$  的供给不与第1成膜用气体的供给联动,而是维持作为第2成膜用气体



的  $N_2O$  的供给,而且与供给第 1 成膜用气体时相比,反应管 2 内的压力在停止第 1 成膜用气体时为较高的压力。在第 1 工序中,与第 2 工序相比是低压,因此易于使 DCS 和  $N_2O$  遍布到形成有槽和 / 或孔的半导体晶圆 10 上。此外,在第 2 工序中,以与第 1 工序相比为高压的条件供给  $N_2O$ ,因此能够加快遍布在形成有槽和 / 或孔的半导体晶圆 10 上的 DCS 和  $N_2O$  的反应(氧化)。因此,能够提高形成在半导体晶圆 10 上的 HTO 膜的覆盖性能。

[0058] 在形成有规定厚度的 HTO 膜时,停止从处理气体导入管 13 供给成膜用气体。接着,从反应管 2 内排出成膜用气体,如图 3 的(e)所示,从吹扫气体供给管 15 向内管 3 内供给规定量的氮,排出反应管 2 内的气体(吹扫工序)。

[0059] 接着,如图 3 的(a)所示,将反应管 2 内设定为规定的温度、例如  $600^{\circ}C$ 。此外,排出反应管 2 内的气体,使反应管 2 恢复为常压。然后,通过利用舟皿升降机 8 使盖体 7 下降,将半导体晶圆 10 (晶圆舟皿 9)从反应管 2 内卸载(卸载工序)。由此,层叠膜的形成结束。

[0060] 本发明并不限于上述实施方式,能够进行各种变形、应用。在上述实施方式中,列举使各循环的成膜用气体(DCS 和  $N_2O$ )的流量相同的例子,但例如图 4 所示,也可以在不同的循环中使成膜用气体的流量不同。并且,也可以使各循环中的 DCS 的流量和  $N_2O$  的流量不同。

[0061] 此外,在上述实施方式中,列举在第 1 工序和第 2 工序中使成膜用气体(DCS 和  $N_2O$ )的流量相同的例子,但例如也可以使第 1 工序中的成膜用气体的流量和第 2 工序中的成膜用气体的流量不同。此外,也可以以将第 1 工序的维持时间设为 1 分钟、将第 2 工序的维持时间设为两分钟的方式将第 2 工序设定得比第 1 工序长,也可以相反地将第 1 工序设定得比第 2 工序长。

[0062] 此外,在本发明中,使第 2 工序中的反应管 2 内的压力( $P_2$ 、 $P_4$ )高于第 1 工序中的反应管 2 内的压力( $P_1$ 、 $P_3$ )即可,也可以在不同的循环中使反应管 2 内的压力不同。例如图 5 所示,也可以在将循环 A 进行了多个循环之后将循环 B 进行多个循环。在这种情况下,优选使循环 B 中的第 1 工序的反应管 2 内的压力  $P_3$  高于循环 A 中的第 1 工序的反应管 2 内的压力  $P_1$  ( $P_3 > P_1$ )。其原因在于,能够提高覆盖性能,并且能够提高沉积速度。此外,也可以使第 2 工序的反应管 2 内的压力( $P_2$ 、 $P_4$ )较大程度地变化、例如使循环 B 中的第 2 工序的反应管 2 内的压力  $P_4$  较大程度地高于循环 A 中的第 2 工序的反应管 2 内的压力  $P_2$  ( $P_4 \gg P_2$ )。此外,在上述实施方式中,列举将反应管 2 内的温度设为  $800^{\circ}C$  的情况的例子进行了说明,但反应管 2 内的温度能够适当地变更。

[0063] 在上述实施方式中,以将 DCS 用作作为第 1 成膜用气体的硅源、将作为氧化剂的  $N_2O$  用作第 2 成膜用气体的情况为例说明了本发明,但只要能够形成 HTO 膜( $SiO_2$  膜),就可以使用其他的原料。例如作为硅源,也可以使用四氯化硅、三氯硅烷、六氯乙硅烷(HCD)。并且,作为氧化剂,也可以使用氧化氮( $NO$ )、二氧化氮( $NO_2$ )、臭氧( $O_3$ )。此外,并不限于 HTO 膜,也可以形成  $SiN$  膜。

[0064] 并且,如图 6 所示,也可以在第 1、第 2 工序之后从处理气体导入管 13 向反应管 2 内供给改性用气体、例如氧( $O_2$ )和氢( $H_2$ ),实施在反应管 2 内产生含有氧的活性种(自由基)的改性工序。改性用气体并不限于氢( $H_2$ )和氧( $O_2$ ),只要能够将 HTO 膜改性即可,例如也可以是氢( $H_2$ )和一氧化二氮( $N_2O$ )。改性工序执行规定的时间、例 1 秒~60 秒,优选的是 5 秒~15 秒左右。利用该改性工序,形成的薄膜(HTO 膜)与活性化的氧及氢(自由基)进行反

应,能够降低 HTO 膜所含有的氯(Cl)、氢(H)、碳(C)、氮(N)等杂质的浓度。例如在测量了形成的 HTO 膜中的氯浓度时确认到:通过实施改性工序,HTO 膜中的氯浓度较大程度地降低。此外,能够增大 HTO 膜的膜应力。特别是确认到:Y 轴方向上的膜应力能够增大近 4 倍。

[0065] 在此,在改性工序中,优选的是将反应管 2 内的温度设定为 700℃~900℃。其原因在于,通过将反应管 2 内的温度设在该范围内,易于除去 HTO 膜中所含有的氯、氢等杂质,易于将 HTO 膜改性。在改性工序中,特别优选的是将反应管 2 内的温度设为 HTO 膜的成膜温度(800℃)附近、例如 750℃~850℃。其原因在于,通过设在该范围内,能够容易地控制反应管 2 内的温度。

[0066] 此外,在改性工序中,优选的是将反应管 2 内的压力设定为 1.33Pa~133Pa(0.01Torr~1Torr)。其原因在于,通过将反应管 2 内的压力设在该范围内,易于除去 HTO 膜中所含有的氯、氢等杂质,易于将 HTO 膜改性。特别优选的是,将反应管 2 内的压力设为 6.65Pa~13.3Pa(0.05Torr~0.1Torr)。其原因在于,通过设在该范围内,能使形成的 HTO 膜的面间均匀性上升。

[0067] 并且,在改性工序中,优选的是使氢(H<sub>2</sub>)和氧(O<sub>2</sub>)的供给量之比为 1:1~1:3,更优选为 1:1.5~1:2。其原因在于,通过将氧和氢的混合比设在该范围内,能够降低 HTO 膜所含有的杂质的浓度,并且能够增大 HTO 膜的膜应力。

[0068] 此外,改性工序也可以不在每个循环中都执行。例如也可以在最初的几个循环时不执行改性工序而只执行第 1 工序及第 2 工序,之后执行第 1 工序、第 2 工序及改性工序。此外,如图 7 所示,也可以在形成了目标厚度的 HTO 膜之后执行改性工序。在这些情况下,也能够降低 HTO 膜所含有的杂质的浓度,并且能够增大 HTO 膜的膜应力。

[0069] 此外,如图 8 所示,也可以执行改性工序来替代第 2 工序。在这种情况下,也能够降低 HTO 膜所含有的杂质的浓度,并且能够增大 HTO 膜的膜应力。经确认,在这种情况下,HTO 膜的氯浓度能够较大程度地降低,特别是膜中的深度方向上的氯浓度的降低显著。

[0070] 并且,如图 9 所示,也可以将第 1 工序重复多次,在形成了目标厚度的 HTO 膜之后执行改性工序。在这种情况下,也能够降低 HTO 膜所含有的杂质的浓度,并且能够增大 HTO 膜的膜应力。

[0071] 在上述实施方式中,以使用双重管构造的批量式立式热处理装置作为膜的形成装置的情况为例说明了本发明,但例如也可以将本发明应用于单管构造的批量式热处理装置。

[0072] 本发明的实施方式的控制部 100 能够不利用专用的系统而使用通常的计算机系统来实现。例如通过自存储有用于执行上述处理的程序的存储介质(软磁盘、CD-ROM(Compact Disc Read Only Memory)等)在通用计算机上安装该程序,能够构成用于执行上述处理的控制部 100。

[0073] 而且,用于供给这些程序的方法是任意的。除了能够像上述那样借助规定的存储介质进行供给之外,例如也可以借助通信线路、通信互联网、通信系统等进行供给。在这种情况下,例如也可以在通信互联网的公告板(BBS:Bulletin Board System)中公告该程序,借助互联网将该程序与载波重叠地提供。而且,通过起动这样提供来的程序,在 OS(Operating System)的控制下与其他的应用程序同样地执行,能够执行上述处理。

[0074] 本发明对于薄膜形成方法及薄膜形成装置而言有用。

[0075] 采用本发明,能够提供能够形成具有良好的特性的薄膜的薄膜形成方法及薄膜形成装置。

[0076] 需要说明的是本次例举的实施方式的所有的内容都是例示,并不是用于限定本发明。实际上,上述实施方式能够以多种多样的方式来实现。此外,上述实施方式也可以在不脱离权利要求书的记载内容及其主旨的前提下以多种多样的方式进行省略、替换、变更。本发明的范围包含权利要求书和其均等的意义及范围内的所有变更。

[0077] 本申请基于2012年12月18日及2013年10月16日提出申请的日本专利申请第2012-275271号及第2013-215719号的优先权的利益,该日本申请的全部内容作为参照文献编入到这里。

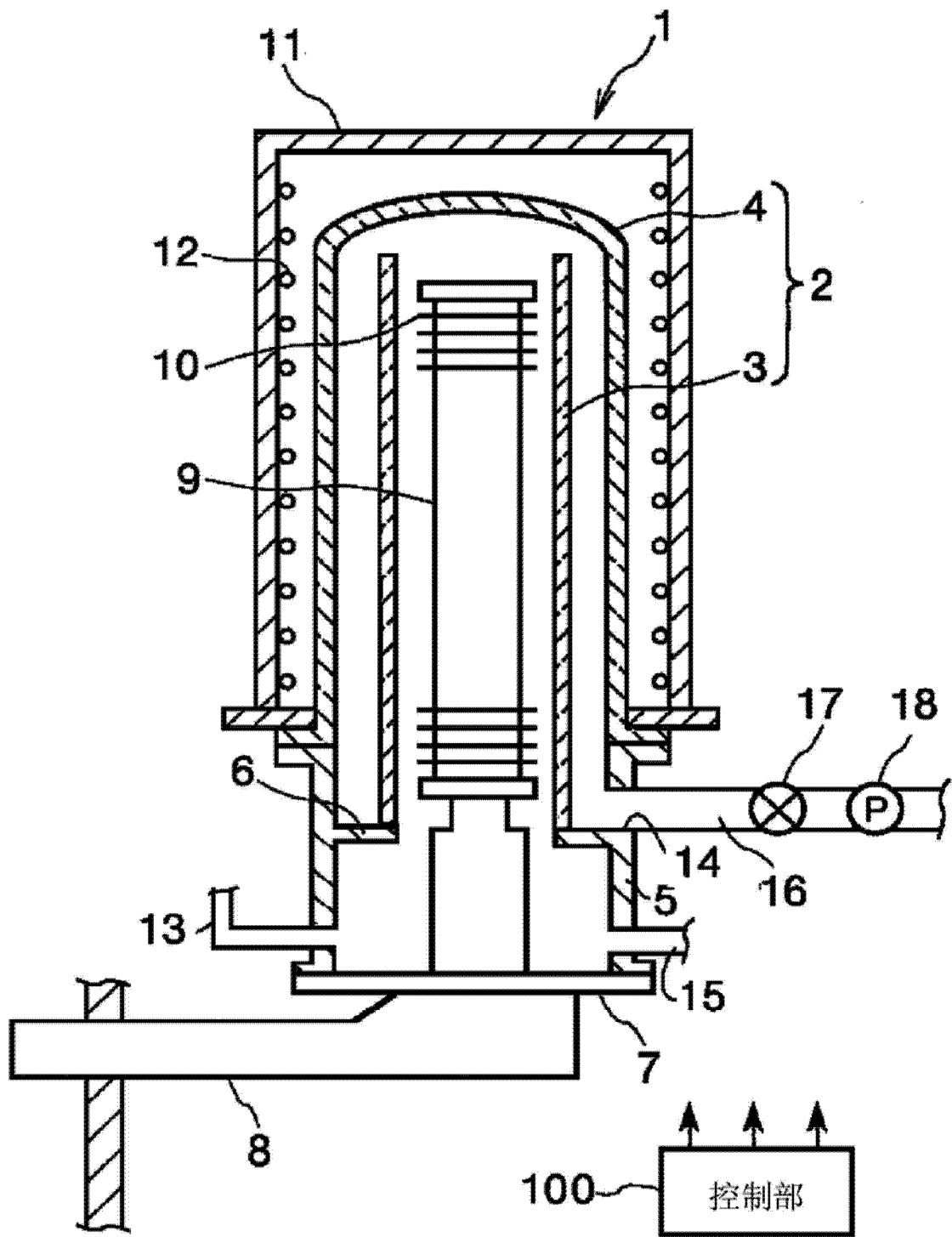


图 1

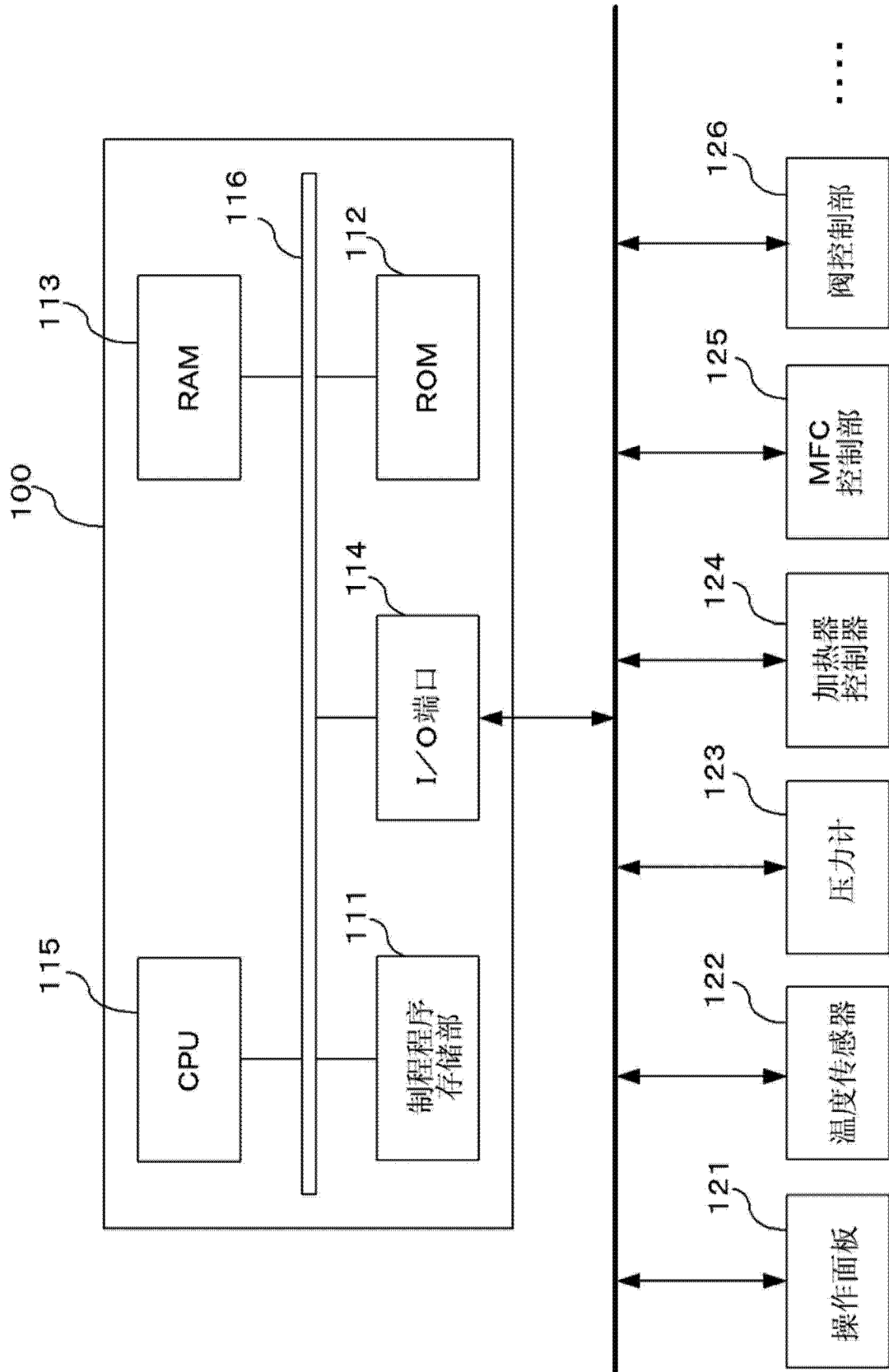


图 2

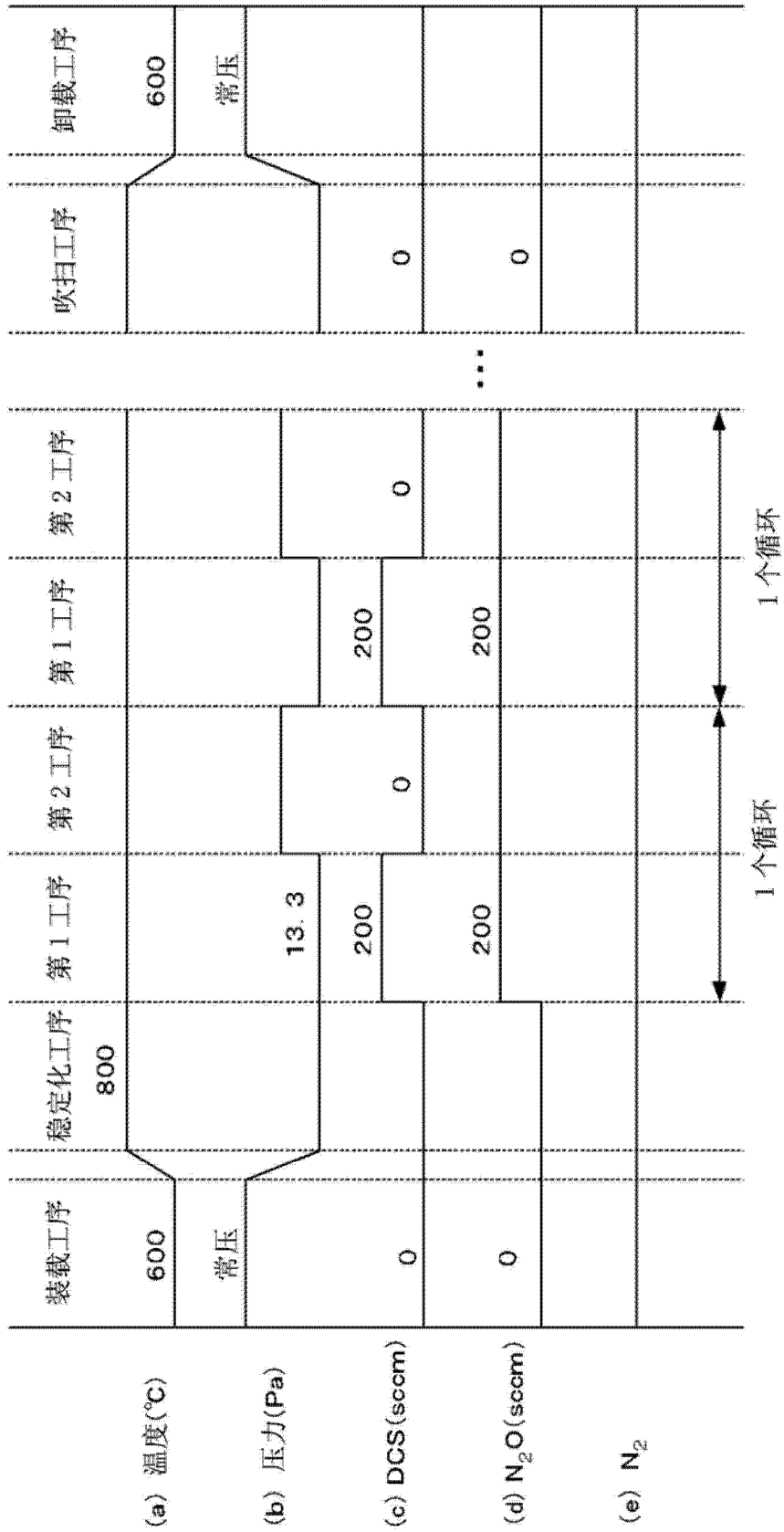


图 3

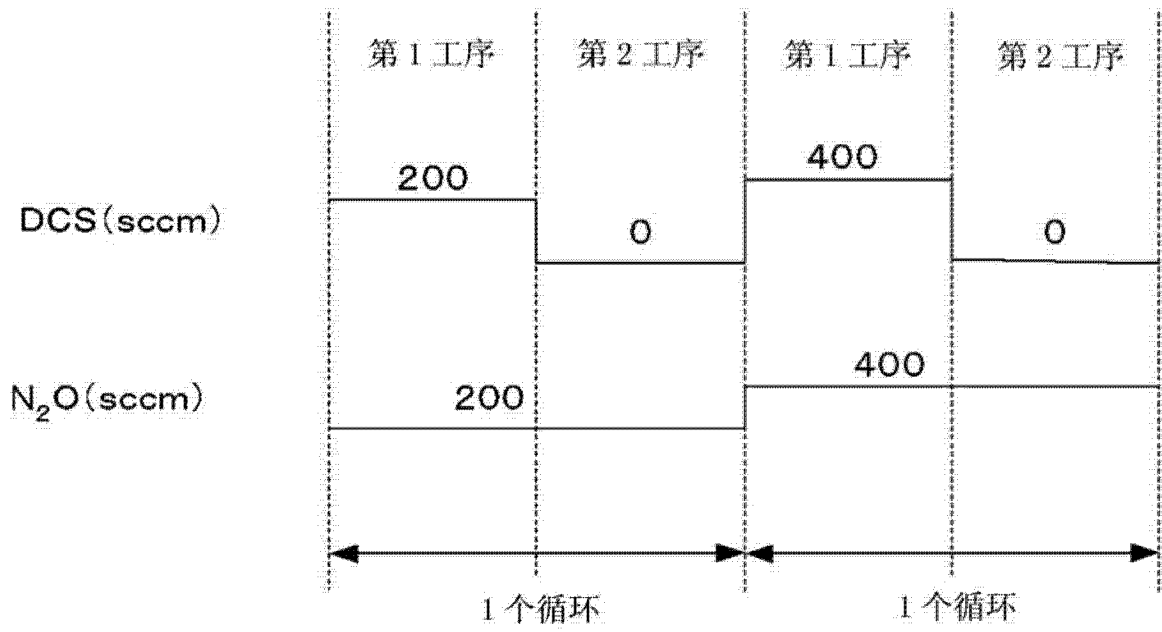


图 4

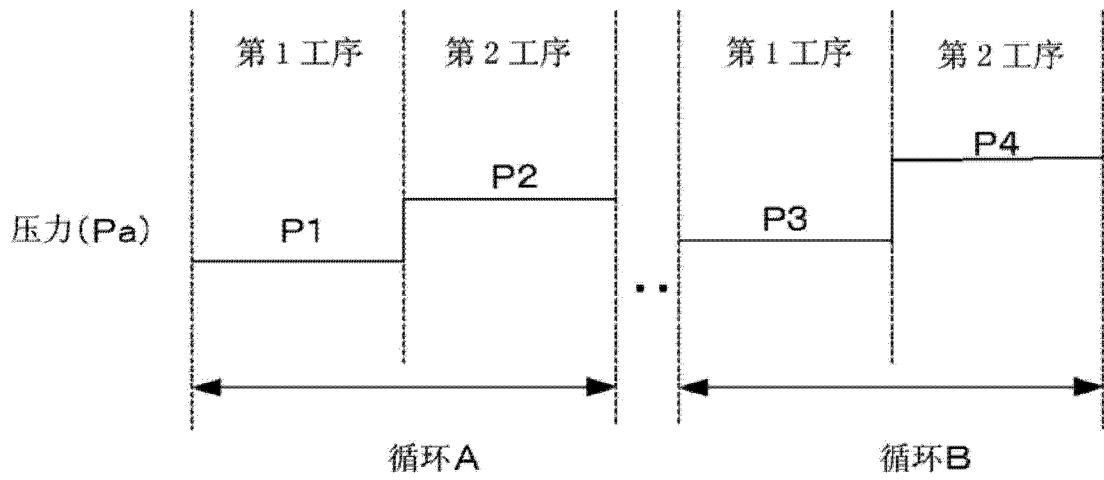


图 5

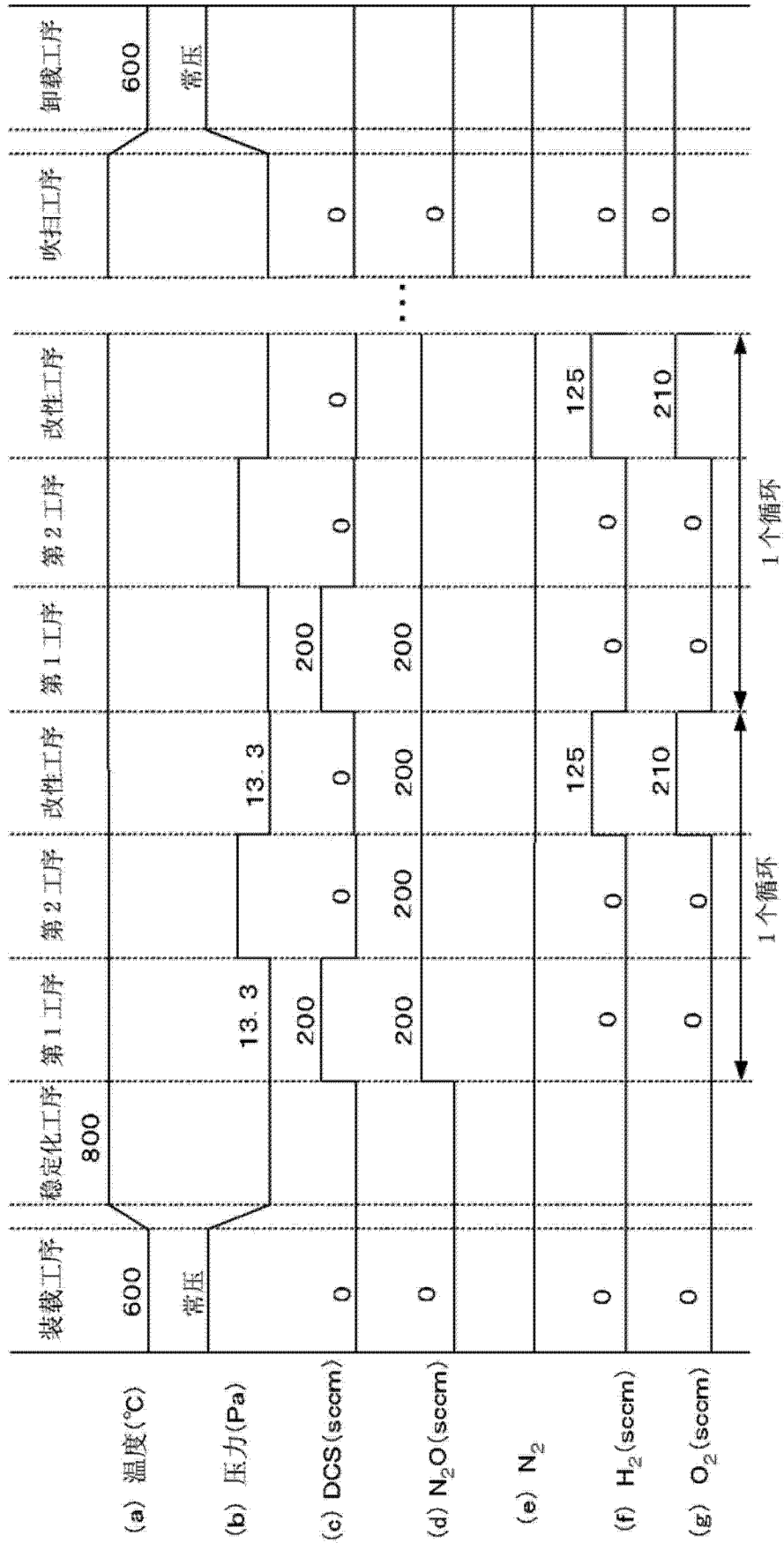


图 6



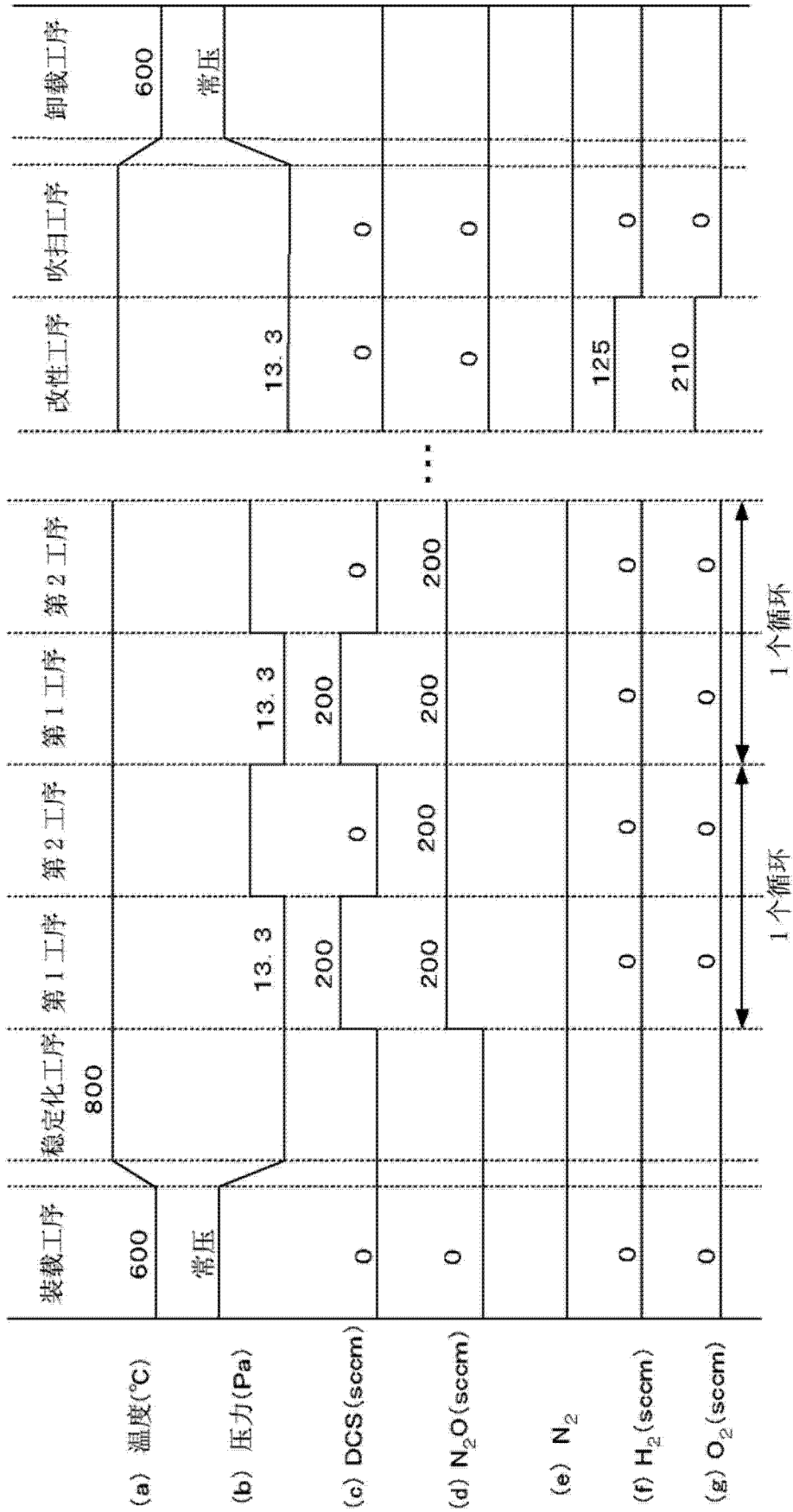


图 7

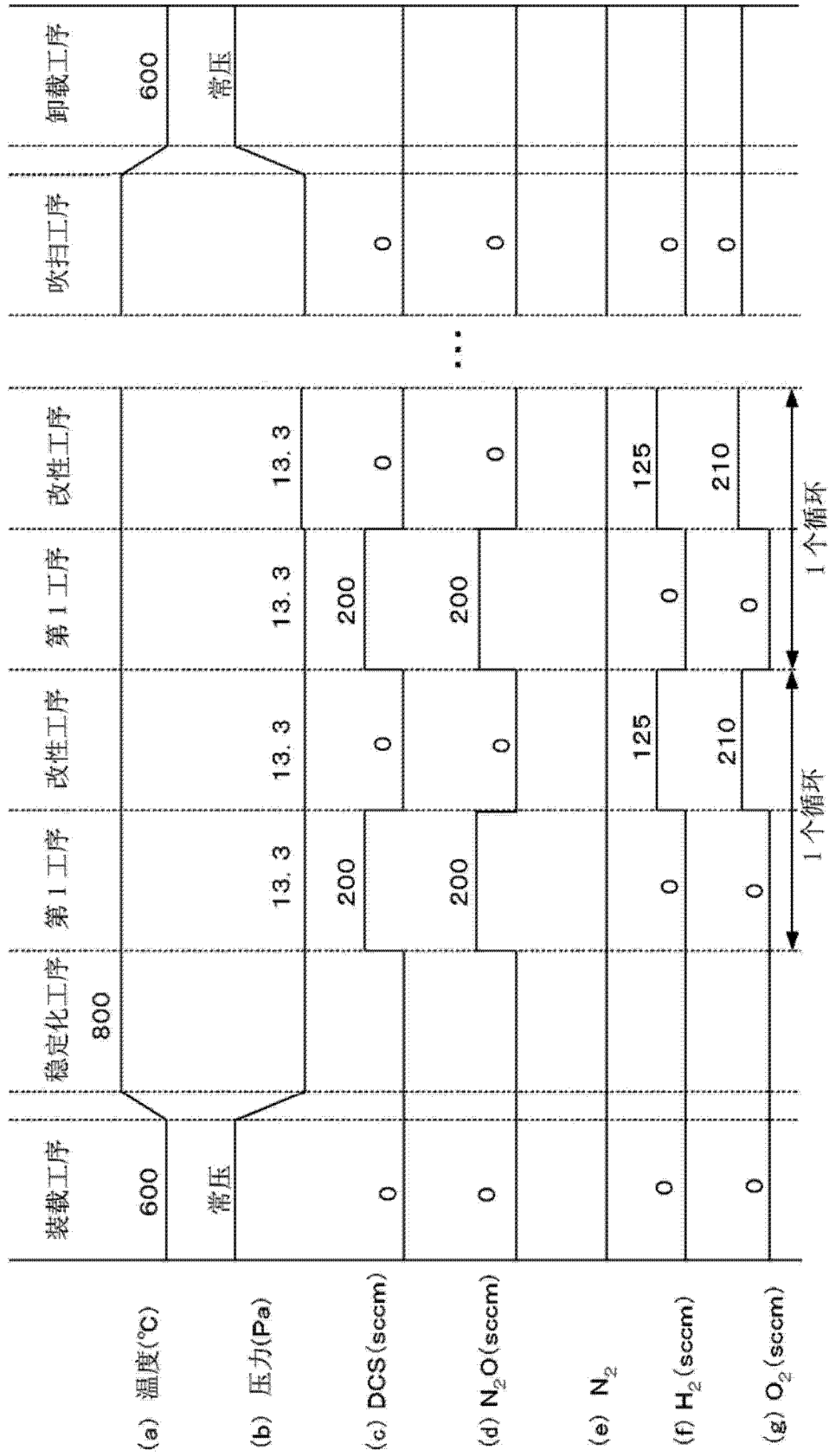


图 8

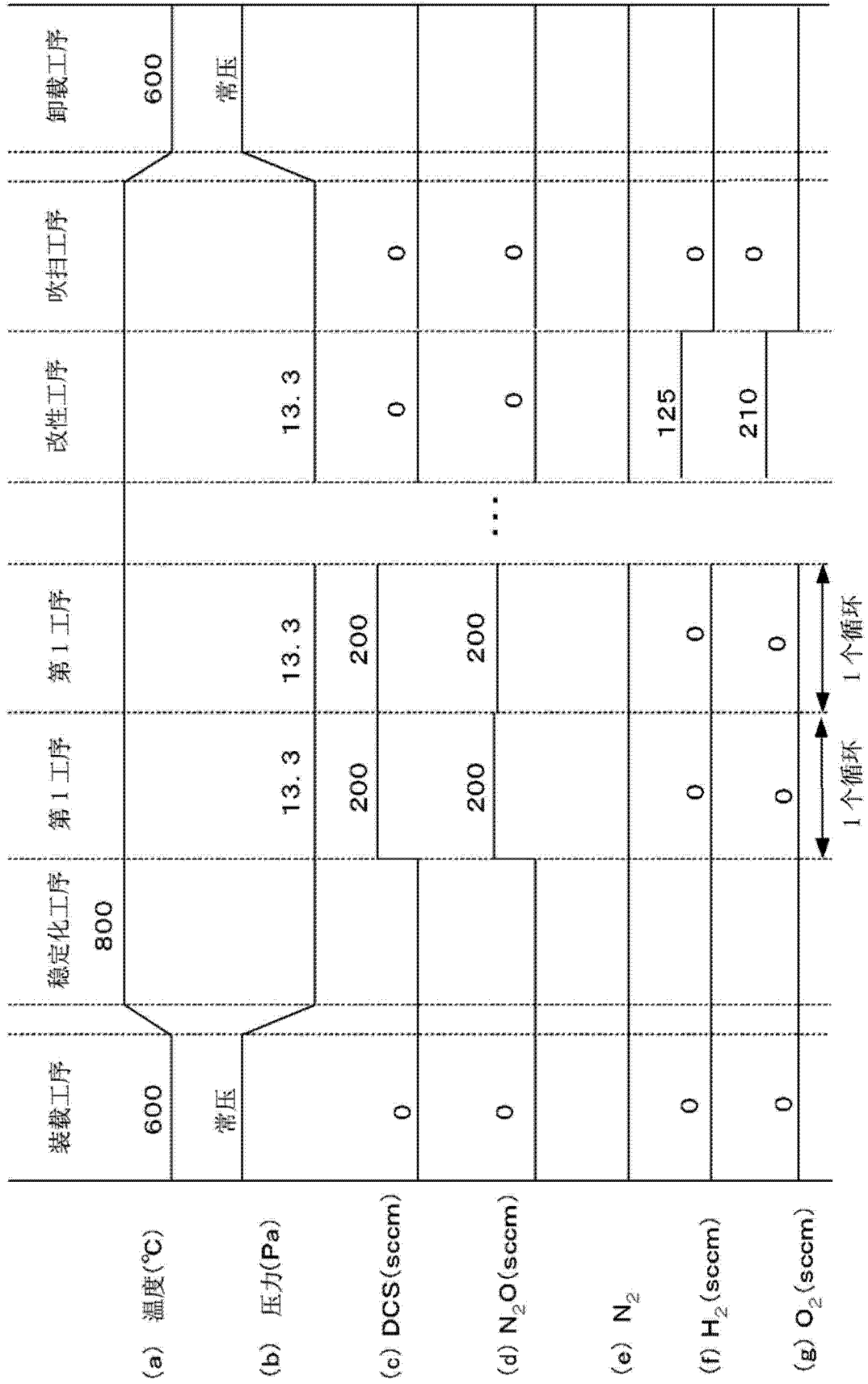


图 9